

Electroconductive polyaniline composition useful for forming film for antistatic agent, transparent electrode, photoelectric transfer element and organic electroluminescent element
Patent Assignee: NIPPON SHOKUBAI CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 2002265781	A	20020918	JP 200170835	A	20010313	200275	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 200170835 A (20010313)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 2002265781	A		10	C08L-079/00	

Abstract:

JP 2002265781 A

NOVELTY Manufacturing electroconducting polyaniline composition comprising mixing and dispersing polyaniline and/or its derivative with copolymer having (A) segment containing group with reactivity with the polyaniline and/or its derivative and (B) segment having at least one structure of polyalkylene glycol.

DETAILED DESCRIPTION Method for manufacturing electroconducting polyaniline composition comprising mixing and dispersing polyaniline and/or its derivative and copolymer having (A) segment containing group with reactivity with the polyaniline and/or its derivative and (B) segment having at least one structure of polyalkylene glycol, polystyrene derivative, poly(meth)acrylic derivative, poly(meth)acrylonitrile and polyether.

USE The electroconducting polyaniline composition is useful for forming film useful in antistatic agent, transparent electrode, photoelectric transfer element, organic electroluminescent element, organic electrochromic element, rust preventing agent, semiconductor catalyst, photoresist and nonlinear optics material.

ADVANTAGE The electroconducting polyaniline composition made by the process is dissolved as dope state in water and organic solvent.

pp; 10 DwgNo 0/0

Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 14874535

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-265781

(P2002-265781A)

(43)公開日 平成14年9月18日 (2002.9.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト ⁸ (参考)
C 08 L 79/00		C 08 L 79/00	A 4 F 0 7 0
C 08 J 3/02	CFG	C 08 J 3/02	CFG A 4 J 0 0 2
C 08 L 101/02		C 08 L 101/02	
101/06		101/06	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願2001-70835(P2001-70835)	(71)出願人 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22)出願日	平成13年3月13日 (2001.3.13)	(72)発明者 松本 誠 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(72)発明者 相澤 龍司 茨城県つくば市観音台1丁目25番地12号 株式会社日本触媒内
		(74)代理人 100072349 弁理士 八田 幹雄 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性ポリアニリン組成物の製造方法

(57)【要約】

【課題】高い導電性を有する状態、すなわちドープ状態で水及び有機溶媒に可溶性であるポリアニリンの簡便な製造方法を提供する。

【解決手段】ポリアニリンまたはその誘導体と、前記ポリアニリンまたはその誘導体に対して反応性を有する基を含有するセグメント (A) ならびにポリアルキレングリコール構造、ポリスチレン誘導体構造、ポリ(メタ)アクリル酸誘導体構造、ポリ(メタ)アクリロニトリル誘導体構造およびポリエーテル構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有するセグメント

(B) を分子中に有する共重合体と、混合分散することからなる導電性ポリアニリン組成物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアニリンまたはその誘導体と、該ポリアニリンまたはその誘導体に対して反応性を有する基を含有するセグメント(A)ならびにポリアルキレングリコール構造、ポリスチレン誘導体構造、ポリ(メタ)アクリル酸誘導体構造、ポリ(メタ)アクリロニトリル誘導体構造およびポリエーテル構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有するセグメント(B)を分子中に有する共重合体とを、混合分散することからなる導電性ポリアニリン組成物の製造方法。

【請求項2】 該混合分散は、水、アルコール類、芳香族化合物およびケトン類からなる群より選ばれる少なくとも1種の溶媒中で行なわれる、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 該混合分散は、プロトン酸の共存下で行なわれる、請求項1または2に記載の製造方法。

【請求項4】 該セグメント(A)は、スルホン酸基、カルボキシル基およびヒドロキシル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基をポリアニリンまたはその誘導体に対して反応性を有する基として有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項5】 該セグメント(B)は、ポリアルキレングリコール構造を有するセグメント(B₁)ならびにポリスチレン誘導体構造、ポリ(メタ)アクリル酸誘導体構造及びポリ(メタ)アクリロニトリル誘導体構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有するセグメント(B₂)からなる、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、可溶性導電性ポリアニリン組成物の製造方法に関するものである。

【0002】 本発明の製造方法で得られるポリアニリン組成物は、ドープ状態で水やアルコール等の有機溶媒に可溶であるため、当該ポリアニリン組成物の溶液からスピニコート、ディップコートおよびバーコート等の簡便な手法により薄膜を形成し、各種帶電防止用途、透明電極、電磁波遮蔽材、光電変換素子、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロクロミック素子、防錆剤、半導体光触媒、フォトレジスト、非線形光学材料等に利用できる。

【0003】

【従来の技術】 ドープされたポリアニリンは、導電性ポリマーとして、安定であり、原料が安価であるため、フィルム電極、二次電池、コンデンサ、帶電防止剤、電磁波遮蔽材等としての応用展開が進められている。しかしながら、ポリアニリンは、一般にπ共役系が高度に発達しているため、高分子主鎖が剛直で分子鎖間の相互作用が強く、また分子鎖間に強固な水素結合が存在するため、ほとんどの有機溶剤及び水に不溶であり、また加熱

によっても不融のために成形、加工がしにくいという難点があった。したがって、ポリアニリンを可溶化することは、工業的に重要であり、製造設備上、水や有機溶剤への可溶化が特に望まれている。

【0004】 特にポリアニリンの水可溶化を目的としては、近年、スルホン基の導入が提案されている。例えば、アニリンとo-、m-アミノベンゼンゼンスルホン酸を電気化学的に共重合してスルホン化ポリアニリンを合成する方法(特開平2-166165号公報)、アニリンとアミノベンゼンスルホン酸を化学酸化的に共重合する方法(特開平1-301714号公報、特開平6-56987号公報)、アニリンとアミノベンゼンスルホン酸またはその誘導体の共重合物をスルホン化する方法(特開平5-178989号公報)、o-、m-アミノベンゼンスルホン酸を電気化学的に酸化重合する方法、o-、m-アミノベンゼンスルホン酸およびその誘導体を化学的に酸化重合する方法(特開平7-324132号公報、特開平8-41320号公報)などのアミノベンゼンスルホン酸をモノマーとして重合する方法がある。

【0005】 しかしながら、アミノベンゼンスルホン酸およびその誘導体をアニリンと電気化学的または化学的に酸化共重合する方法では、芳香環5個に1個の割合でしかスルホン基が導入されておらず、アルカリにはわずかに可溶であるが、水そのものには不溶であり溶解性の点で問題がある。また、これら共重合体をさらにスルホン化する方法では、芳香環2個に対し、1個強のスルホン基が導入されているが、アルカリには可溶であるが、水そのものには不溶であり溶解性の点で問題がある。

【0006】 また、o-、m-アミノベンゼンスルホン酸を電気化学的に酸化重合する方法では、水溶性導電性高分子が得られたとの記載があるが、電極反応であるため、生成物の単離が困難、工業的な大量合成には適していないなどの問題がある。また、o-、m-アミノベンゼンスルホン酸およびその誘導体を酸性溶液、塩基性溶液中で化学的に酸化重合する方法を追試したところ、赤褐色のオリゴマー状の生成物しか得られず、エメラルディン塩を繰り返し単位とするスルホン化ポリアニリンを得ることはできなかった。一般に、置換基を有するアニリンモノマーを重合してエメラルディン塩特有の緑色を有する高分子量のポリアニリンを得ることは困難である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の目的は、新規な可溶性導電性ポリアニリン組成物の製造方法を提供することである。

【0008】 本発明の他の目的は、高い導電性を有する状態、すなわちドープ状態で水及び有機溶媒に可溶性であるポリアニリンの簡便な製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記諸目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、ポリアニリン、ならびに当該ポリアニリンに対して反応性を有するセグメントと特定の構造を有するセグメントとを分子中に有する共重合体を混合分散することによって得られる導電性ポリアニリン組成物は、ドープ状態で、水やアルコール等の有機溶媒に可溶性であることを見出し、上記知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、上記諸目的は、下記(1)～(6)によって達成される。

【0011】(1) ポリアニリンまたはその誘導体と、前記ポリアニリンまたはその誘導体に対して反応性を有する基を含有するセグメント(A)ならびにポリアルキレングリコール構造、ポリスチレン誘導体構造、ポリ(メタ)アクリル酸誘導体構造、ポリ(メタ)アクリロニトリル誘導体構造およびポリエーテル構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有するセグメント(B)を分子中に有する共重合体とを、混合分散することからなる導電性ポリアニリン組成物の製造方法。

【0012】(2) 前記混合分散は、水、アルコール類、芳香族炭化水素類およびケトン類からなる群より選ばれる少なくとも1種の溶媒中で行なわれる、前記(1)に記載の製造方法。

【0013】(3) 前記混合分散は、プロトン酸の共存下で行なわれる、前記(1)または(2)に記載の製造方法。

【0014】(4) 前記セグメント(A)は、スルホン酸基、カルボキシル基およびヒドロキシル基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基をポリアニリンまたはその誘導体に対して反応性を有する基として有する、前記(1)～(3)のいずれか一に記載の製造方法。

【0015】(5) 前記セグメント(B)は、ポリアルキレングリコール構造を有するセグメント(B₁)ならびにポリスチレン誘導体構造、ポリ(メタ)アクリル酸誘導体構造及びポリ(メタ)アクリロニトリル誘導体構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有するセグメント(B₂)からなる、前記(1)～(4)のいずれか一に記載の製造方法。

【0016】(6) 前記ポリアルキレングリコール構造はポリエチレングリコール構造である、前記(1)～(5)のいずれか一に記載の製造方法。

【0017】

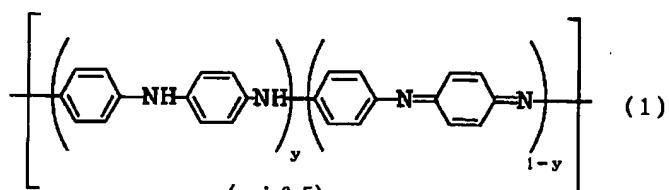
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明によると、ポリアニリンまたはその誘導体と、当該ポリアニリンまたはその誘導体に対して反応性を有する基を含有するセグメント(A)ならびにポリアルキレングリコール構造、ポリスチレン誘導体構造、ポリ(メタ)アクリル酸誘導体構造、ポリ(メタ)アクリロニトリル誘導体構造およびポリエーテル構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有するセグメント(B)を分子中に有する共重合体(本明細書中では、「高分子ドーパント」とも称する)とを、混合分散することからなる導電性ポリアニリン組成物の製造方法が提供される。このように特定のセグメント(A)及び(B)をまず共重合して高分子ドーパントを得た後に、この高分子ドーパントとポリアニリンまたはその誘導体とを混合分散することによって得られるポリアニリン組成物は、水やメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコールに可溶であり、かつ導電性にも優れることを見出したものである。従って、このようにして製造されたポリアニリン組成物によれば、この溶液をスピンドルコート、ディップコートおよびバーコート等により塗布することにより容易に薄膜を形成することができ、このようにして得られた薄膜は、各種帯電防止用途、透明電極、電磁波遮蔽材、光電変換素子、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロクロミック素子、防錆剤、半導体光触媒、フォトレジスト、非線形光学材料等の様々な用途に応用できる。

【0019】本発明の製造方法では、ポリアニリン組成物の原料としてポリアニリンまたはその誘導体を使用するが、原料の導電性が最終生成物であるポリアニリン組成物の導電率に影響を与えるので、なるべく導電性に優れたポリアニリンまたはその誘導体を用いることが好ましい。このため、ポリアニリンのラジカルカチオン系物質(エメラルディン)が好ましく使用される。ここに、エメラルディン型のポリアニリンは、例えば、下記式(1)で示される還元型単位(フェニレンジアミン骨格)と酸化型単位(キノンイミン骨格)が1対1のモル比で存在する基本骨格を繰り返し単位として含有するものである。

【0020】

【化1】



【0021】本発明では、ポリアニリンは、ドープ状態($y=0.5$)(エメラルディン塩)、脱ドープ状態(エメラルディン

塩基)いずれのものでもよい。後述するが、高分子ドーパントによって、ポリアニリンをドープ状態にできるた

めである。なお、ドープ状態のポリアニリンは、脱ドープ状態のポリアニリンをプロトン酸でドープすることによって得られる。この際使用されるプロトン酸としては、従来使用されるプロトン酸を同様にして使用できるが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ酸化水素酸、過塩素酸、アミド硫酸等の無機酸；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、m-ニトロ安息香酸、トリクロロ酢酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸；ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸等のポリマー酸などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらのプロトン酸は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0022】本発明によれば、ポリアニリンは、公知のいずれの製造方法によって得られたものであってもあるいは市販のものをそのまま使用してもよい。

【0023】また、前者の場合、ポリアニリンの製造方法としては、例えば、電気化学的酸化重合法と酸化剤を用いた化学的酸化重合法の2種類があり、そのいずれでもよい。しかしながら、工業的な製造方法としては、酸化剤を用いた化学的酸化重合の方が好ましく、ポリアニリンの化学的酸化重合方法としては、より具体的には、1種または2種以上のアニリンまたはその誘導体の酸性若しくは塩基性溶液または懸濁液に、酸化剤及び必要であればプロトン酸を加えた後、当該混合溶液または懸濁液を攪拌しながら重合する方法がある。

【0024】上記方法において使用される酸化剤としては、アニリンを酸化できる酸化剤であればいずれでもよいが、過硫酸アンモニウム、過硫酸、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸類、過酸化水素、第二塩化鉄等が挙げられる。これらのうち、過硫酸アンモニウムに代表される過硫酸類が好ましく使用される。また、酸化剤の使用量は、アニリンを酸化できる量であれば特に制限されないが、アニリン1モルに対して、好ましくは0.1～5モル、より好ましくは0.5～1.5モルである。

【0025】また、アニリンの重合は、無溶媒下で行なわれてもあるいは溶媒中で行なわれてもよいが、上述したように、溶媒中で行なわれることが好ましい。この際使用される溶媒としては、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、アセトン、2-ブタノン、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、キシレン、トルエン、クロロホルム、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これらのうち、水が好ましい。

【0026】重合は通常の重合方法が採用でき、重合条件も通常の条件で行われる。例えば、重合温度は、-15℃～70℃、特に-10℃～20℃の範囲が好ましく、重合時間は、4～12時間の範囲が好ましい。ま

た、重合は、減圧下、常圧下または加圧下のいずれで行なわれてもよいが、設備等を考慮すると、重合は通常常圧下で行なわれる。上記の重合条件範囲内で、優れた導電率を有するポリアニリンまたはその誘導体が得られるからである。

【0027】なお、本明細書において、「ポリアニリンの誘導体」とは、アニリンの芳香環に炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数1～20のチオアルキル基、炭素数1～20のカルボキシエステル基、シアノ基などの置換基や、フッ素原子、塩素原子、フッ素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子を付加させたものをいう。より具体的には、本発明において、ポリアニリンの誘導体は、上記方法において、アニリンの代わりにo-、m-置換アニリンを使用して得ることができる。上記態様において、o-、m-置換アニリンとしては、o-トルイジン、m-トルイジン、o-エチルアニリン、m-エチルアニリン、o-エトキシアニリン、m-ブチルアニリン、m-ヘキシルアニリン、m-オクチルアニリン、2,3-ジメチルアニリン、2,5-ジメチルアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、o-シアノアニリン、2,5-ジクロロアニリン、2-ブロモアニリン、5-クロロ-2-メトキシアニリン、3-フェノキシアニリンなどが挙げられる。これらのアニリンまたはo-、m-置換アニリンは、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0028】本発明では、上記製造方法によって得られたポリアニリンに制限されるものではないが、例えば、上記によって得られたポリアニリンまたはその誘導体（以下、一括して「ポリアニリン」と称する）と、高分子ドーパントとを混合分散するが、この際使用される高分子ドーパントは、ポリアニリンに対して反応性を有する基を含有するセグメント（A）及び特定の構造を有するセグメント（B）をその分子中に有する共重合体である。この際、高分子ドーパントは、セグメント（A）及び（B）を有するブロック、ランダムまたはグラフト型いずれの共重合体であってもよい。

【0029】本発明による高分子ドーパントにおいて、セグメント（A）は、ポリアニリンに対して反応性を有する基（単に、「反応性基」とも称する）を含有する。この反応性基は、ポリアニリンのドーパントとして作用する。すなわち、混合分散工程中にセグメント（A）中の反応性基によりポリアニリンがドープされ、ドープアニリンが得られる。この際、反応性基としては、特に制限されるものではないが、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基及びヒドロキシル基などが挙げられる。これらのうち、スルホン酸基が反応性基として好ましい。なお、セグメント（A）は、これらの反応性基1種のみを有するものであってもあるいは2種以上の反応性基を有するものであってもよい。

【0030】したがって、セグメント（A）の具体例としては、ポリアクリル酸構造、ポリビニルアルコール構造、ポリスチレンスルホン酸構造、ポリビニルスルホン酸構造、及びポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸構造などの構造を有するものが挙げられる。これらのうち、ポリ-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸構造を有するものが好ましい。なお、セグメント（A）は、上記した構造1種のみからなるものであってもあるいは上記2種以上の構造からなるものであってもよい。後者の場合、各構造は、ブロック状、ランダム状またはグラフト状のいずれであってもよい。

【0031】セグメント（A）における反応性基の存在量は、セグメント（B）、ポリアニリンの種類ならびに混合分散条件などによって異なり、ポリアニリンが効果的に当該反応性基によりドーピングされる割合であればよく、ドーパントの量としては化学量論的にはポリアニリンに対して当量であるが、ポリアニリンに対して当量以上であってもよい。好ましくは、ドーパントとしてのセグメント（A）中の反応性基の存在量は、ポリアニリンに対して、3～20当量、より好ましくは5～10当量であることが好ましい。

【0032】また、本発明による高分子ドーパントにおいて、セグメント（B）は、ポリアルキレングリコール構造、ポリスチレン誘導体構造、ポリ（メタ）アクリル酸誘導体構造、ポリ（メタ）アクリロニトリル誘導体構造およびポリエーテル構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有し、溶解しようとする水や有機溶剤に対する親和性・相溶性を有する基を含有する。換言すると、ポリアニリンと高分子ドーパントが混合分散されることによって、当該高分子ドーパント中のセグメント（B）が溶媒中に広がり、溶媒分子とセグメント（B）内の親和性・相溶性部分とが混和することによって、全体としてのポリアニリン組成物に溶解しようとする水や有機溶剤への可溶性が付与されるのである。好ましくは、セグメント（B）は、ポリエチレングリコール構造、ポリスチレン構造、ポリ（メタ）アクリル酸構造およびポリ（メタ）アクリロニトリル構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有する。

【0033】上記構造のうち、ポリアルキレングリコール構造としては、ポリエチレングリコール構造、ポリブロピレングリコール構造、及びポリブチレングリコール構造などが挙げられる。ポリスチレン誘導体構造としては、ポリスチレン構造、ポリ-*o*-メチルスチレン構造、ポリ-*m*-メチルスチレン構造、ポリ-*p*-メチルスチレン構造、ポリ-*α*-メチルスチレン構造、ポリ-*p*-メトキシスチレン構造、ポリ-*p*-tert-ブチルスチレン構造、ポリ-*p*-フェニルスチレン構造、ポリ-*o*-クロロスチレン構造、ポリ-*m*-クロロスチレン構造、及びポリ-*p*-クロロスチレン構造などが挙げ

られる。ポリ（メタ）アクリル酸誘導体構造としては、ポリ（メタ）アクリル酸構造、ポリアクリル酸メチル構造、ポリ（メタ）アクリル酸エチル構造、ポリ（メタ）アクリル酸*n*-ブチル構造、ポリ（メタ）アクリル酸イソブチル構造、ポリ（メタ）アクリル酸デシル構造、ポリ（メタ）アクリル酸*n*-オクチル構造、ポリ（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル構造、ポリアクリル酸フェニル構造、ポリ-*α*-クロロアクリル酸メチル構造、ポリ（メタ）アクリル酸ステアリル構造、ポリ（メタ）アクリル酸ヘキサデシル構造、ポリ（メタ）アクリル酸ヘプタデシル構造、ポリ（メタ）アクリル酸ノナデシル構造、ポリ（メタ）アクリル酸アラキル、ポリ（メタ）アクリル酸ペヘニル構造、ポリ（メタ）アクリル酸ペンタシル構造、ポリ（メタ）アクリル酸ヘプタシル構造、及びポリ（メタ）アクリル酸ノナシル、ポリ（メタ）アクリル酸ドテリアシル構造などが挙げられる。ポリ（メタ）アクリロニトリル誘導体構造としては、ポリアクリロニトリル構造、及びポリメタクリロニトリル構造などが挙げられる。ポリエーテル構造としては、ポリビニルメチルエーテル構造、ポリビニルイソブチルエーテル構造、及びポリビニルエチルエーテル構造などが挙げられる。

【0034】なお、セグメント（B）は、上記した構造1種のみからなるものであってもあるいは上記2種以上の構造からなるものであってもよい。後者の場合、各構造は、ブロック状、ランダム状またはグラフト状のいずれであってもよい。

【0035】本発明において、製造されるポリアニリン組成物の水や有機溶剤への可溶化を考慮すると、セグメント（B）は、ポリアルキレングリコール構造、特にポリエチレングリコール構造を有するセグメント（B₁）ならびにポリスチレン誘導体構造、ポリ（メタ）アクリル酸誘導体構造及びポリ（メタ）アクリロニトリル誘導体構造からなる群より選ばれる少なくとも1種の構造を有するセグメント（B₂）からなることが好ましい。

【0036】また、本発明において、セグメント（B）は、重合及び共重合効率などを考慮すると、片末端にラジカル重合性基、例えば、（メタ）アクリル基、スチリル基、カルボキシル基、グリシジル基などを有するマクロモノマー由来であることが好ましい。

【0037】本発明による高分子ドーパントにおけるセグメント（A）及びセグメント（B）の含有率は、セグメント（A）部分による反応性（ドープ特性）やセグメント（B）部分による親和性・相溶性などを考慮して適宜選択されるものであり、特に制限されるものではないが、全モノマー中のセグメント（A）のモル比が好ましくは10モル%以上、より好ましくは10～50モル%であり、全モノマー中のセグメント（B）のモル比（＝セグメント（B₁）/セグメント（B₂）の合計モル比）が好ましくは5モル%以上、より好ましくは5～50モ

ル%となるような比である。なお、全モノマー中のセグメント（A）及びセグメント（B）のモル比の合計は100モル%である。

【0038】また、本発明による高分子ドーパント中にセグメント（A）及びセグメント（B）が存在する比率もまた、セグメント（A）部分による反応性（ドープ特性）やセグメント（B）部分による親和性・相溶性などを考慮して適宜選択されるものであり、特に制限されるものではないが、セグメント（B）／セグメント（A）のモル比で表わした場合に、0.05～20、より好ましくは1～10が好ましい。

【0039】このような反応性基を有するセグメント（A）と使用する水または有機溶剤に対して高い親和性を有するセグメント（B）とを有する重合体を得る方法としては、特に限定されず、公知の種々の重合技術と、反応性ポリマーの製造技術を適当に組み合わせることで製造することができる。

【0040】例えば、セグメント（A）を構成するモノマー成分、セグメント（B）を構成するモノマー成分、及び重合開始剤を溶液重合、乳化重合、塊状重合又は懸濁重合することにより、高分子ドーパントを得る。

【0041】この際使用できる重合開始剤としては、特に制限されるものではなく、公知の重合開始剤が使用できる。具体的には、ベンゾイルパーオキシドやラウロイルパーオキシド等のペーオキシド；クメンハイドロペーオキシド等のハイドロペーオキシド；アソビスイソブチロニトリル等の芳香族アゾ化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもまたは2種以上を適当に組み合わせて使用してもよい。また、重合開始剤の配合量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に制限されるものではないが、初期仕込み全質量（＝セグメント（A）を構成するモノマー成分、セグメント（B）を構成するモノマー成分、及び重合開始剤の合計質量）に対して、好ましくは1～5質量%、より好ましくは1～3質量%である。

【0042】セグメント（A）を構成するモノマー成分とセグメント（B）を構成するモノマー成分との共重合反応は、上述したように、溶媒中で行なわれてもあるいは無溶媒下で行なわれても、また、回分式でも連続式でも行なうことができる。セグメント（A）を構成するモノマー成分とセグメント（B）を構成するモノマー成分との共重合反応を溶媒中で行なう場合に使用できる溶媒としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン等の芳香族あるいは脂肪族炭化水素；酢酸エチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等のケトン化合物等が挙げられる。これらのうち、原料のモノマー成分および得られる共重合体の溶解性ならびに共重合効率からは、エチルアルコール

及び水が好ましく使用される。これらの溶媒は、単独で使用されてあるいは2種以上の混合液の形態で使用されてもよく、水とエチルアルコールとの混合溶媒が好ましく使用される。

【0043】上記共重合反応は、通常の共重合方法が採用でき、また、共重合条件も通常の条件で行われる。例えば、共重合温度は、60～90°C、特に70～80°Cの範囲が好ましく、共重合時間は、2～10時間、より好ましくは4～8時間の範囲が好ましい。また、共重合は、減圧下、常圧下または加圧下のいずれで行なわれてもよいが、設備等を考慮すると、共重合は通常常圧下で行なわれる。上記の共重合条件範囲内であれば、所望の反応性（ドーピング特性）を有するセグメント（A）および可溶性を付与するセグメント（B）が上記したような適当な割合で存在する高分子ドーパントが効率良く得られる。

【0044】このようにして製造される高分子ドーパントの重合度は、セグメント（A）によるドーピング特性及びセグメント（B）による溶媒への親和性が十分付与される程度であれば特に制限されないが、重量平均で、3,000～30,000、より好ましくは5,000～12,000であることが好ましい。

【0045】このようにして得られたポリアニリンと、上記のようにして得られた高分子ドーパントとを、混合分散することによって、ポリアニリン組成物が製造される。これにより、高分子ドーパント中のセグメント（A）によるポリアニリンのドーピングにより導電性が付与されると同時に、高分子ドーパント中のセグメント（B）により溶媒との高い溶解性・相溶性が付与され、ゆえに、得られたポリアニリン組成物は良好な導電性を有し、かつこれから薄膜が容易に形成できることを見出した。以下、本発明によるポリアニリンまたはその誘導体と高分子ドーパントとの混合分散について詳細に説明する。

【0046】本発明において、混合分散は、ポリアニリンと高分子ドーパントとを同時に溶媒中に混合分散しても、まず高分子ドーパントを溶媒中に混合した後ポリアニリンを添加して混合分散しても、または最初にポリアニリンを溶媒中に混合した後高分子ドーパントを添加して混合分散しても、いずれの順番で行なわってもよいが、原料の溶解性及びこれら2成分の混合・分散性を考慮すると、予め高分子ドーパントを溶媒中に混合した後ポリアニリンを添加して混合分散を行なうことが好ましい。なお、上述したが、本発明の方法では、高分子ドーパントによるドーピング特性付与により、脱ドープ（エメラルдин塩基）型のポリアニリンでも良好に使用できる。

【0047】この際混合分散は無溶媒下で行なわれてもよいが、均一に混合分散できることを考慮すると、好ましくは溶媒中で行なわれる。この際使用できる溶媒とし

ては、高分子ドーパントと反応しない溶媒であれば特に制限されるものではないが、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等のアルコール類；グリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール及びプロピレングリコール等の多価アルコール類；トルエン、キシレン及びベンゼン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン及びシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ならびにアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、テトラヒドロフラン等のケトン類などが挙げられる。これらのうち、高分子ドーパントとの相溶性を考慮すると、水、アルコール類、芳香族炭化水素類およびケトン類が好ましく、より好ましくは水及びエチルアルコールである。この際、これらの溶媒は、1種を単独で使用されてもあるいは2以上の混合液の形態で使用されてもよい。

【0048】本発明において、混合分散は、ポリアニリンのドーピング効率をさらに向上するために、プロトン酸の共存下で行なわれることが好ましい。プロトン酸としては、従来使用されるプロトン酸を同様にして使用できるが、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、ホウ化水素酸、過塩素酸、アミド硫酸等の無機酸；ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、m-ニトロ安息香酸、トリクロロ酢酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸；ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸等のポリマー酸などを用いることができるが、これらに限定されるものではない。これらのプロトン酸は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。プロトン酸の使用量は、ポリアニリンを有効にドープできる量であれば特に制限されるものではないが、ポリアニリンの質量に対して、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは1～3質量%である。

【0049】また、本発明において、混合分散は、高分子ドーパントによるポリアニリンのドーピング効率を向上するために、ジルコニアビーズ等の共存下で、攪拌しながら行なわれることが好ましい。ポリアニリンと高分子ドーパントとが均一に混合分散できるからである。この際、攪拌速度（回転数）は、攪拌羽根の形状や必要とされる攪拌動力などにより異なり、ジルコニアビーズによりポリアニリンと高分子ドーパントとが十分攪拌される値であれば特に制限されないが、500 rpm以上、より好ましくは600 rpm以上であることが好ましい。500 rpm未満であると、ポリアニリンが器壁もしくは底に凝集・固化し、均一にドーピング反応が行なれず、ポリアニリン組成物の溶解性が低下する傾向がある。

【0050】本発明において、高分子ドーパントの仕込量は、ポリアニリンを十分ドーピングでき、得られるポ

リアニリン組成物に十分な溶解性を付与できる量であればよく、特に制限されるものではないが、ポリアニリン1質量部に対して、好ましくは3～20質量部、より好ましくは5～10質量部である。この際、ポリアニリン及び高分子ドーパントの添加方法は、一括して添加されてもあるいは滴下等により逐次添加されてもよい。

【0051】本発明において、混合分散条件は、高分子ドーパントによるポリアニリンのドーピング反応が十分進行する条件であれば特に制限されるものではない。例えば、混合分散温度は、好ましくは20～100℃、より好ましくは40～90℃である。また、混合分散時間は、好ましくは0.5～8時間、より好ましくは1～2時間である。

【0052】このような混合分散工程によって、ポリアニリンは、高分子ドーパント中のセグメント（A）によりドーピングされて高導電性が付与されると同時に、高分子ドーパント中のセグメント（B）の溶媒への親和力により溶剤可溶化の付与が行なわれ、ゆえに可溶性で導電性を有するポリアニリン分散液が簡単な工程で得られる。本発明の方法によって製造される導電性ポリアニリン組成物は、水ならびにメチルアルコールやエチルアルコール等のアルコールに容易に溶解できる。

【0053】

【実施例】以下、本発明の実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、下記実施例において、特記しない限り、「部」は、「質量部」を意味する。

【0054】合成例1

1. 2モル/リットルの塩酸水溶液100部に、アニリン10部を、攪拌しながら、滴下し、10℃にまで冷却した。この溶液中に、予め28部の過硫酸アンモニウムをイオン交換水28部に溶解した水溶液を4時間かけて滴下した。滴下終了後、この混合溶液をさらに4時間、10℃で攪拌した。析出した緑色沈殿物を濾過し、濾液の色がなくなるまでイオン交換水で洗浄した。さらに、このようにして得られた沈殿物を集め、集めた沈殿物をアンモニア水溶液中に分散し、25℃で2時間濾過し、濾液の色がなくなるまでイオン交換水で洗浄した後、乾燥することによって、ポリアニリンエメラルジン塩基（以下、「ポリアニリン」と称する）を得た。

【0055】実施例1

2-アクリルアミド-メチルプロパンスルホン酸10部（全モノマー成分に対して10モル%）、片末端メタクリロイル基を有する（メトキシポリエチレングリコールメチルメタクリレート）マクロモノマー（共栄社化学（株）製、ライトエステル041MA）10部（全モノマー成分に対して10モル%）、スチレン80部（全モノマー成分に対して80モル%）および重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル3部を、イオン交換水20部とエチルアルコール130部との混合水溶液中に溶解

させて、単量体混合物（1）を調製した。

【0056】次に、攪拌羽根、不活性ガス導入管、還流冷却管、温度計及び滴下漏斗を備え付けたセパラブルフラスコに、上記で調製された単量体混合物（1）250部を仕込み、75℃にて4時間重合反応を行なった。続いて、この溶液に、アゾイソブチロニトリル1部をさらに加えて、75℃で4時間、重合熟成を行なった後、30℃にまで冷却して、不揮発分40%のスルホン酸基を有する高分子ドーパント溶液（1）を得た。

【0057】次いで、温度計、攪拌羽根、冷却管を備え付けたセパラブルフラスコに、合成例1で得られたポリアニリン1部、上記で得られた高分子ドーパント溶液（1）25部、及び水74部をそれぞれ仕込み、ポリアニリンと高分子ドーパント溶液とを馴染ませた。さらに、ジルコニア製ビーズ500部をフラスコ内に仕込み、混合液を攪拌回転数500 rpmで攪拌しながら、75℃で1時間、混合分散処理を行なった。その後、水100部を加えてジルコニア製ビーズを100メッシュの金網で濾過することによって分離することにより、ポリアニリン組成物（1）を得た。

【0058】実施例2

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸25部（全モノマー成分に対して20モル%）、片末端メタクロイル基を有する（メトキシポリエチレングリコールメチルメタクリレート）マクロモノマー（新中村化学工業（株）製、NKエステルM-230G）15部（全モノマー成分に対して15モル%）、ステレン65部（全モノマー成分に対して65モル%）および重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル3部を、溶剤としてのイオン交換水20部及びエチルアルコール130部の混合水溶液に溶解させて、単量体混合物（2）を調製した。

【0059】次に、攪拌羽根、不活性ガス導入管、還流冷却管、温度計及び滴下漏斗を備え付けたセパラブルフラスコに、上記で調製された単量体混合物（2）を仕込み、75℃にて4時間重合反応を行なった。続いて、この溶液に、アゾイソブチロニトリル1部をさらに加えて、75℃で4時間、重合熟成を行なった後、30℃にまで冷却して、不揮発分40%のスルホン酸基を有する高分子ドーパント溶液（2）を得た。

【0060】次いで、温度計、攪拌羽根、冷却管を備え付けたセパラブルフラスコに、合成例1で得られたポリアニリン1部、上記で得られた高分子ドーパント溶液（2）25部、及び水74部をそれぞれ仕込み、ポリアニリンと高分子ドーパント溶液とを馴染ませた。さらに、ジルコニア製ビーズ500部をフラスコ内に仕込み、混合液を攪拌回転数500 rpmで攪拌しながら、75℃で1時間、混合分散処理を行なった。その後、水100部を加えてジルコニア製ビーズを100メッシュの金網で濾過することによって分離することにより、ポリアニリン組成物（2）を得た。

【0061】実施例3

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸5部（全モノマー成分に対して5モル%）、メトキシポリエチレングリコール5部（全モノマー成分に対して5モル%）、ステレン90部（全モノマー成分に対して90モル%）および重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル3部を、溶剤としてのイオン交換水20部及びエチルアルコール130部の混合水溶液中に溶解させて、単量体混合物（3）を調製した。

【0062】次に、攪拌羽根、不活性ガス導入管、還流冷却管、温度計及び滴下漏斗を備え付けたセパラブルフラスコに、上記で調製された単量体混合物（3）を仕込み、75℃で4時間重合反応を行なった。続いて、この溶液に、アゾイソブチロニトリル1部をさらに加えて、75℃で4時間、重合熟成を行なった後、30℃にまで冷却して、不揮発分40%の高分子ドーパント溶液（3）を得た。

【0063】次いで、温度計、攪拌羽根、冷却管を備え付けたセパラブルフラスコに、合成例1で得られたポリアニリン1部、上記で得られた高分子ドーパント溶液（3）25部、及び水74部をそれぞれ仕込み、ポリアニリンと高分子ドーパント溶液とを馴染ませた。さらに、ジルコニア製ビーズ500部をフラスコ内に仕込み、混合液を攪拌回転数500 rpmで攪拌しながら、75℃で1時間、混合分散処理を行なった。その後、水100部を加えてジルコニア製ビーズを100メッシュの金網で濾過することによって分離することにより、ポリアニリン組成物（3）を得た。

【0064】実施例4

攪拌羽根、不活性ガス導入管、還流冷却管、温度計及び滴下漏斗を備え付けたセパラブルフラスコに、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸10部（全モノマー成分に対して10モル%）、メトキシポリエチレングリコール60部（全モノマー成分に対して60モル%）、ステレン30部（全モノマー成分に対して30モル%）および重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル3部、及び溶剤としてエチルアルコール150部を仕込み、75℃で4時間重合反応を行なった。続いて、この溶液に、アゾイソブチロニトリル1部をさらに加えて、75℃で4時間、重合熟成を行なった後、30℃にまで冷却して、不揮発分40%の高分子ドーパント溶液（4）を得た。

【0065】次いで、温度計、攪拌羽根、冷却管を備え付けたセパラブルフラスコに、合成例1で得られたポリアニリン1部、上記で得られた高分子ドーパント溶液（4）25部、及びイオン交換水74部をそれぞれ仕込み、ポリアニリンと高分子ドーパント溶液とを馴染ませた。さらに、ジルコニア製ビーズ500部をフラスコ内に仕込み、混合液を攪拌回転数500 rpmで攪拌しながら、75℃で1時間、混合分散処理を行なった。その

後、イオン交換水 100 部を加えてジルコニア製ビーズを 100 メッシュの金網で濾過することによって分離することにより、ポリアニリン組成物 (4) を得た。

【0066】実施例 5

実施例 1～4 で得られたポリアニリン組成物 (1)～(4) に、それぞれ、遠心分離機で、1500G で 1 時間遠心負荷をかけた後、上澄み液 (1)～(4) をそれぞれ分離した。これらの上澄み液 (1)～(4) 中に含まれる水への溶解量を固形分測定により定量した。

【0067】なお、水への溶解量は、3 g のサンプルをホットプレート上に滴下し、150℃ で 1 時間、乾燥させた後の固形分の重量 (乾燥重量 (g)) を測定し、この重量をサンプルの重量で割った値 (質量%) [= 乾燥重量 (g) × 100 / 3 (g)] として表わした。

【0068】また、上澄み液 (1)～(4) を、それぞれ、PET フィルム上に、乾燥膜厚が 0.5 μm となるようにスピンコート機で塗布し、100℃ にて 3 分間、送風乾燥機にて乾燥・製膜した。得られた被膜について、表面抵抗測定機 (シムコジャパン株式会社製、機器名: シムコ表面抵抗計 ワークサーフフェイステスター、モデル: ST-3 型) で、表面抵抗値を測定した。

【0069】その結果、上澄み液 (1) の固形分は 5.0% であり、これから仕込み固形分中の 45% のポリアニリンが溶解していることが分かった。また、上澄み液 (1) のスピンコートによる製膜後の表面抵抗値は $10^7 \Omega / \square$ であり、十分低い値であった。

【0070】また、上澄み液 (2) の固形分は 6.1% であり、これから仕込み固形分中の 55% のポリアニリンが溶解していることが分かった。また、上澄み液 (2) のスピンコートによる製膜後の表面抵抗値は $10^{6.1} \Omega / \square$ であり、十分低い値であった。

【0071】上澄み液 (3) のポリアニリン溶解量は 6% であり、本発明のポリアニリン組成物 (1) や (2) からの上澄み液 (1) や (2) に比べて低い値であった。これは、全モノマー中のセグメント (A) の存在比が低いため、製造されたポリアニリン組成物の導電性が低くなったものと推察される。また、上澄み液 (3) のスピンコートによる製膜後の表面抵抗値は $10^{11} \Omega / \square$ であり、上澄み液 (1) の $10^7 \Omega / \square$ に比べて有意に高い値であった。これは、全モノマー中のセグメント (B) のうちのメトキシポリエチレングリコール由来のセグメントの存在比が低いため、製造されたポリアニリン組成物の水溶性が低いと推察される。

【0072】また、上澄み液 (4) のポリアニリン溶解量は 15% であった。また、上澄み液 (4) のスピンコートによる製膜後の表面抵抗値は $10^{10.1} \Omega / \square$ であり、やはり上澄み液 (1) の $10^7 \Omega / \square$ に比べて有意に高い値であった。これは、全モノマー中のセグメント (B) のうちのメトキシポリエチレングリコール由来のセグメントの存在比が多すぎて、立体障害を起こし、これによりドーピングが良好に進まず、結果としてポリアニリン組成物の導電性が低下したためと推察される。

【0073】

【発明の効果】本発明の導電性ポリアニリン組成物の製造方法は、ポリアニリンまたはその誘導体と、当該ポリアニリンまたはその誘導体に対して反応性を有する基を含有するセグメント (A) ならびにポリアルキレングリコール構造、ポリスチレン誘導体構造、ポリ (メタ) アクリル酸誘導体構造、ポリ (メタ) アクリロニトリル誘導体構造およびポリエーテル構造からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を有するセグメント (B) を分子中に有する共重合体とを、混合分散することを特徴とするものである。本発明の方法によれば、ポリアニリンに対して、高分子ドーパントにおけるセグメント (A) によりドーパント特性が、高分子ドーパントにおけるセグメント (A) により可溶化及びそれらの相溶化特性がそれぞれ付与されるため、本発明の方法によって製造されるポリアニリン組成物は高い導電性と可溶性を有し、かつ簡便な方法で得られる。

【0074】また、本発明の方法によると、高分子ドーパントを構成するドーパント成分、可溶化成分、前記 2 成分の相溶化成分の配合比によりポリアニリンへのドーパント及び可溶化効果を適宜調節することができ、ゆえに適切な配合比を探ることによって、ドーピング効果 (導電性) 及び可溶化効果の優れたバランスを有するポリアニリン組成物が得られる。このようにして得られたポリアニリン組成物は高い導電性を有し、且つ水、メチルアルコールやエチルアルコール等のアルコール等へ容易に溶解するため、ハンドリング性に優れた導電性組成物となる。また、このようにして得られたポリアニリン組成物の溶液から、スピンコート、ディップコートおよびバーコート等の簡便な手法により薄膜が容易に形成でき、各種帶電防止用途、透明電極、電磁波遮蔽材、光電変換素子、有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロクロミック素子、防錆剤、半導体光触媒、フォトレジスト、非線形光学材料等への利用が期待できる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4F070 AA17 AA18 AA26 AA32 AA34
AA52 AA57 AB02 AB03 AB06
AB09 AB11 AB18 AC12 AC36
AC39 AC40 AE28 AE30 CB02
CB03 CB04 CB05 CB12
4J002 BC10X BE02X BE04X BG07X
BG13X BQ00X CM01W GQ00
HA06